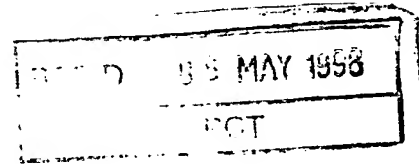


09/194773



Bescheinigung

PRIORITY DOCUMENT

Die ROBERT BOSCH GMBH in Stuttgart/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung eines Sensorelementes"

am 4. April 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig das Symbol G 01 N 27/416 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 17. März 1998

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Zeichen: 197 13 904.3

Wenner

5 ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Verfahren zur Herstellung eines Sensorelementes

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Sensorelementes, insbesondere zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Abgasen von Verbrennungsmaschinen mit den im Oberbegriff des Anspruchs 1 genannten Merkmalen.

15

Stand der Technik

Die Sensorelemente sind beispielsweise als sogenannte planare Sensorelemente ausgebildet, die aus einem
20 Verbund einzelner in Folienform übereinander angeordneter Schichten bestehen. Die einzelnen Folien dieses Verbundes werden in definierter Weise übereinander angeordnet, so daß verschiedene Funktionsschichten entstehen. Die einzelnen Folien des Verbundes werden
25 beispielsweise mittels einer Siebdrucktechnik in Pastenform als sogenannte Grünfolien übereinandergelagt. Die Sensorelemente weisen üblicherweise Festelektrolytfolien, Elektrodenfolien, Heizleiterfolien, Isolierungsfolien und Schutzfolien auf. Bekannte Sensorelemente können auch Substratfolien mit gedruckten
30 Elektrolytschichten, Aluminiumoxid-Substratfolien mit Halbleitersensoren (TiO_2 , SrTiO_3) aufweisen. Anstelle

eines Übereinanderlegen der Grünfolien können diese auch durch einzelne Druckschritte erhalten werden. Durch das Übereinanderanordnen dieser unterschiedlichen Folien entsteht ein Laminatverbund, aus dem
5 durch Sintern das Sensorelement erhalten wird.

Während eines Prüfens der gesinterten Sensorelemente oder während ihres bestimmungsgemäßen Einsatzes werden die einzelnen Schichten des Sensorelements einer
10 unterschiedlichen Temperatur ausgesetzt. Aufgrund dieser plötzlichen und mit unterschiedlicher Intensität auftretenden Temperaturänderungen erfahren die Sensorelemente einen Temperaturschock, der im Oberflächenbereich, insbesondere an den Kanten des Sensorelements, zum Auftreten von mechanischen Spannungen führt. Um die Temperaturschockfestigkeit der
15 Sensorelemente zu erhöhen, ist beispielsweise aus der US-PS 5,144,249 bekannt, die Kanten des Sensorelements zu brechen, das heißt, diese mit einer Fase zu versehen. Das Anbringen der Fase erfolgt durch einen Schleifvorgang nach der Sinterung und nach der Vereinzelung der Sensorelemente. Hierbei ist nachteilig, daß die bereits fertigen Sensorelemente einer mechanischen Bearbeitung unterzogen werden, die relativ aufwendig ist und zu ungewollten Beschädigungen der Sensorelemente führen kann.
25

Vorteile der Erfindung

30 Das erfindungsgemäße Verfahren mit den im Anspruch 1 genannten Merkmalen bietet demgegenüber den Vorteil, daß ein Brechen der Kanten des Sensorelements in ein-

facher Weise ohne die Gefahr von Beeinträchtigungen des Sensorelements erfolgen kann. Dadurch, daß die Kanten des Sensorelements vor dem Sintern gebrochen werden, ist es mittels einfacher, nicht spanabhebender Verfahren möglich, die Kanten in beliebiger Geometrie zu brechen. Insbesondere kann ein Brechen der Kanten in einer von einer ebenen Fläche abweichenden Form, beispielsweise in einer konvexen oder konkaven Form, erfolgen, so daß auftretende mechanische Spannungen infolge eines Temperaturschocks an den gebrochenen Kanten nicht zum Entstehen von Rissen führen können.

In bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Kanten durch Umformen, vorzugsweise durch Prägen des im Grünzustand vorliegenden Folienverbundes, gebrochen werden. Hierdurch können mittels eines einfachen Prägewerkzeugs die Kanten des Verbundes der Grünfolien infolge deren vor dem Sintern vorliegenden weichen Konsistenz in einfacher Weise umgeformt werden. Durch die Ausbildung eines entsprechenden Prägewerkzeugs kann eine Brechung der Kanten in beliebiger Form erfolgen. Insbesondere ist vorteilhaft, wenn bei bereits eingesetzten Prägewerkzeugen Prägefolien eingelegt werden, die lediglich eine Umformung des Kantenbereiches des Sensorelements gestatten und die anderen Bereiche, insbesondere die Flächenbereiche des Sensorelements, unverändert belassen. Um ein Anhaften des Verbundes der Grünfolien des Sensorelements im Prägewerkzeug zu verhindern, kann die Prägefolie sehr vorteilhaft mit einer Anti-

haftbeschichtung, insbesondere Teflon, versehen werden.

Darüber hinaus ist in bevorzugter Ausgestaltung der
5 Erfindung vorgesehen, wenn das Brechen der Kanten
mittels einer Laserbehandlung erfolgt. Hierdurch kann
sehr vorteilhaft ein berührungsloses Brechen der
Kanten des Sensorelements im Grünzustand erfolgen, so
daß jegliche mechanische Belastungen des Verbundes
10 der Grünfolien ausgeschlossen werden kann. Sehr vor-
teilhaft kann über eine Maskierung eines bevorzugter-
weise eingesetzten Eximerlasers die Kontur der gebro-
chenen Kanten des Sensorelements eingestellt werden.

15 Mittels der Laserbehandlung kann das Brechen der Kan-
ten vorzugsweise bereits vor Vereinzeln der im Ver-
bund vorliegenden Grünfolien erfolgen, so daß das
Brechen der Kanten sehr effektiv erfolgen kann.
Gleichzeitig können hierdurch die Schnittstellen des
20 die einzelnen Sensorelemente aufweisenden Wafers de-
finiert werden.

Insbesondere ist auch bevorzugt, wenn mittels der La-
serbehandlung gleichzeitig ein Brechen der Kanten und
25 ein Vereinzeln des Verbundes der Grünfolien erfolgt.
Durch Einstellung der Laserleistung und Geometrie des
Laserstrahls kann somit in einem Arbeitsgang das
Kantenbrechen und das Vereinzeln erfolgen.

30 Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung
ergeben sich aus den übrigen in den Unteransprüchen
genannten Merkmalen.

Zeichnungen

Die Erfindung wird nachfolgend in Ausführungsbeispielen anhand der zugehörigen Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 eine Schnittdarstellung durch ein Sensorelement;

10 Figur 2 eine Schnittdarstellung durch einen Nutzen mehrerer Sensorelemente;

Figur 3 Geometriestrukturen von Lasern;

15 Figur 4 die erfindungsgemäße Anwendung eines Lasers und

Figuren die erfindungsgemäße Anwendung einer
5 und 6 Prägetechnik.

20

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Figur 1 zeigt eine Schnittdarstellung durch ein Sensorelement 10, das beispielsweise der Bestimmung
25 eines Sauerstoffgehaltes in Abgasen von Verbrennungsmotoren in Kraftfahrzeugen oder von Feuerungsanlagen dienen kann. Da der Aufbau und die Funktion eines derartigen Sensorelements 10 allgemein bekannt ist, soll nachfolgend nur der für die Erläuterung der
30 Erfindung wichtige Aufbau beschrieben werden. Das Sensorelement weist im wesentlichen einen langgestreckten, plättchenförmigen Aufbau auf, der aus

einzelnen Lagen verschiedener Funktionsschichten besteht. Wie die in Figur 1 gezeigte Schnittdarstellung verdeutlicht, besitzt das Sensorelement 10 eine elektrochemische Meßzelle 12 und ein Heizelement 14.

5 Die Meßzelle 12 besteht aus einer ersten Festelektrolytfolie 16 sowie einer zweiten Festelektrolytfolie 18, die einen integrierten Referenzgaskanal 20 aufweist. Einer meßgasseitigen Oberfläche der Elektrolytfolie 16 ist eine Meßelektrode 22 und einer dem

10 Referenzgaskanal 20 zugeordneten Oberfläche ist eine Referenzelektrode 24 zugeordnet. Über der Meßelektrode 22 ist eine poröse Deckschicht 26 angeordnet.

Das Heizelement 14 weist in Isolationsschichten 28

15 und 30 eingebettete Heizleiter 32 auf. An die Isolationsschicht 30 schließt sich eine weitere Deckschicht 34 an.

Die Festelektrolytfolien 16 und 18 sowie die Deckschicht 34 bestehen beispielsweise aus einem stabilisiertem Zirkoniumoxid ZrO_2 . Die Elektroden 22 und 24 sowie die Heizleiter 32 bestehen beispielsweise aus einem Platin-Cermet. Die Isolationsschichten 28 und 30 bestehen beispielsweise aus einem

25 Gemisch von Aluminiumoxid Al_2O_3 und glasbildenden Komponenten.

Der gesamte Verbund der einzelnen Schichten besitzt im Querschnitt gesehen einen etwa quaderförmigen

30 Aufbau, wobei zumindest die in Längsrichtung des Sensorelements verlaufenden Kanten 36 eine Fase 38 aufweisen.

Die Herstellung des Sensorelements 10 erfolgt durch nacheinanderfolgendes Laminieren der einzelnen Schichten auf der Deckschicht 34, die gleichzeitig einen Träger bildet. Das Definieren der Schichten
5 kann durch Siebdruck eines Pastenmaterials, das die jeweilige Zusammensetzung der Schicht aufweist, erfolgen. Nach Abschluß dieser Laminierung entsteht ein Verbund von sogenannten Grünfolien der einzelnen Schichten, die eine relativ weiche Konsistenz be-
10 sitzen. Bekanntermaßen wird der Verbund dann einer Sinterung unterzogen, wobei unter Einwirkung von Temperaturen und gegebenenfalls von Druck das Sensorelement 10 entsteht.

15 Erfindungsgemäß ist nunmehr vorgesehen, vor der Sinterung die Fasen 38 der Kanten 36 zu strukturieren. Nachfolgend wird auf einzelne Möglichkeiten der Erzielung der Fasen 38 eingegangen.

20 Figur 2 zeigt ausschnittsweise einen sogenannten Nutzen einer Vielzahl im Grünzustand vorliegender Sensorelemente 10. Hierbei werden die einzelnen Schichten der Sensorelemente 10 gleichzeitig für eine Vielzahl von Sensorelementen 10 laminiert und an-
25 schließend der Verbund der Grünfolien für ein Sensorelement 10 vereinzelt. In Figur 2 sind ausschnittsweise drei Sensorelemente 10 gezeigt. Gleiche Teile wie in Figur 1 sind mit gleichen Bezugszeichen versehen und nicht nochmals erläutert, wobei auf eine
30 detaillierte Darstellung aus Gründen der Übersichtlichkeit hier verzichtet wurde. Nach der Laminierung werden Schnittkanten 40 definiert, an denen eine Ver-

einzelung der Sensorelemente 10 erfolgt. Vor der Vereinzelung der Sensorelemente 10 kann an den Schnittkanten 40 eine definierte Oberflächenvertiefung 42 eingebracht werden. Diese Oberflächenvertiefung 42
5 kann beispielsweise mittels eines Eximer-Lasers 44 erfolgen, der eine bestimmte Maskierung aufweist. In Figur 3 sind beispielsweise zwei mögliche Maskierungen gezeigt. Gemäß der linken Darstellung kann der Eximer-Laser 44 eine dreieckförmige Maskierung besitzen, so daß die Oberflächenvertiefungen 42 entsprechend dieser Vertiefung dreieckförmig werden. Nach
10 dem in Figur 3 rechts dargestellten Ausführungsbeispiel kann die Maskierung auch konkav verlaufende Begrenzungsflächen aufweisen. Darüber hinaus sind andere Ausführungsbeispiele denkbar, die Mischformen von unter verschiedenen Winkeln verlaufenden Ebenen und/oder konkaven und/oder konvexen Begrenzungsflächen aufweisen.

20 Wie Figur 4 verdeutlicht, wird der Eximer-Laser 44 auf der Oberfläche des Verbundes der Grünfolien entlangbewegt. Hierzu kann entweder der Eximer-Laser 44 beweglich sein, und/oder die Grünfolien werden am Eximer-Laser 44 vorbeibewegt. Entsprechend einer Einstellung der Leistung des Eximer-Lasers 44 wird die
25 Oberflächenvertiefung 42 in ihrer Tiefe und ihrem Vorschub strukturiert.

Durch die Strukturierung der Oberflächenvertiefungen
30 42 ergeben sich die gebrochenen Kanten 36 mit ihren Fasen 38. Entlang der Schnittkanten 40 erfolgt anschließend ein Vereinzeln der Sensorelemente 10, die

dann dem Sintervorgang unterworfen werden. Im Anschluß entsteht das in Figur 1 im Querschnitt gezeigte Sensorelement 10. Durch die Strukturierung der Fasen 38 im Grünzustand der Folien des Sensorelements 10 und durch die berührungslose Strukturierung mit dem Eximer-Laser 44 wird das Sensorelement 10 keiner mechanischen Beanspruchung unterworfen, so daß Beschädigungen im wesentlichen ausgeschlossen werden können.

10

Das Vereinzeln der Sensorelemente kann durch eine weitere Behandlung mit einem Eximer-Laser erfolgen, der eine entsprechende Maskierung aufweist. Durch Auswahl einer Maskierung und einer Leistung des Eximer-Lasers 44 ist es jedoch auch möglich, die Oberflächenvertiefung und die Vereinzelnung in einem Arbeitsgang durchzuführen.

20

In Figur 5 ist eine weitere Möglichkeit der Strukturierung der Fasen 38 angedeutet. Hierbei wird ein Sensorelement 10 nach Vereinzelnung des Verbundes der Grünfolien mit einer Prägevorrichtung 45 beaufschlagt. Die Prägevorrichtung 45 besitzt eine Kontur 46, die ein Umformen der Kanten 36 derart gestattet, daß diese anschließend die Fasen 38 aufweisen. Entsprechend der Formgebung der Kontur 46 kann die Fase 38 mittels des Prägens ebenfalls eine unterschiedliche Kontur, beispielsweise ebene und/oder konvexe und/oder konkave Abschnitte aufweisen. Die Kontur 46 der Prägevorrichtung 45 kann entweder durch die Herstellung einer entsprechenden Prägevorrichtung 45 oder durch Einlegen einer Präge-

30

folie 48 in die Prägevorrichtung 45 erfolgen. Die Prägefolie 48 wird vorzugsweise mit einer Antihafbeschichtung, beispielsweise Teflon, Titannitrid, versehen. Da auch bei diesem Umformen die Grünfolien
5 noch eine relativ weiche Konsistenz haben, ist das Prägen der Fasen 38 in einfacher Weise möglich, ohne daß Beeinträchtigungen des vorkonfektionierten Sensorelements 10 eintreten.

10 In Figur 6 ist ein weiteres Ausführungsbeispiel gezeigt, bei dem ein Prägen der Sensorelemente 10 im Verbund erfolgen kann. Hierzu besitzt die Prägevorrichtung 45 eine Prägekontur 50 die den Vertiefungen 42 entsprechende Vorsprünge 52 aufweist. Die
15 Prägekontur 50 kann ebenfalls wieder mit einer Antihafbeschichtung versehen sein. Durch das in Figur 6 gezeigte Ausführungsbeispiel läßt sich in einfacher Weise mittels eines Prägeschrittes eine Vielzahl von Sensorelementen 10 im Mehrfachnutzen
20 prägen, wobei eine nachfolgende Vereinzelung entlang der Schnittkanten 40 erfolgt.

Die Prägevorrichtung 45 kann sehr vorteilhaft einen oberen Stempel 54 und einen unteren Stempel 56 aufweisen, so daß mit einem Verfahrensschritt gleichzeitig die Ober- und Unterseite der Sensorelemente 10 geprägt wird. Durch die relativ weiche Konsistenz der noch nicht gesinterten Sensorelemente 10 lassen sich die Oberflächenvertiefungen 42 mit einem geringen
25 Kraftaufwand prägen, so daß Beschädigungen der Struktur der Sensorelemente 10 ausgeschlossen werden können.
30

Es ist selbstverständlich, daß sowohl bei der Strukturierung der Fasen 38 mittels des Eximerlasers 44 oder der Prägevorrichtung 45 die Bearbeitung von beiden Seiten des Sensorelements 10 erfolgt. Hierzu
5 kann entweder eine doppelseitig wirkende Vorrichtung vorgesehen sein, oder es erfolgt ein Wenden des Verbundes der Grünfolien der Sensorelemente 10.

Insgesamt wird deutlich, daß mittels einfach zu realisierender Maßnahmen die für die Erhöhung der Temperaturenschockfestigkeit der Sensorelemente 10 wünschenswerte Ausbildung der Fasen 38 in unterschiedlicher Kontur erfolgen kann. Der erforderliche Werkzeugaufwand ist im Verhältnis gering, und dieser
10 unterliegt im wesentlichen keinem Verschleiß, so daß hohe Standzeiten zu erwarten sind. Das zusätzliche Verwenden von Verbrauchsmaterialien, wie beispielsweise beim Schleifen des gesinterten Sensorelements 10 beim Stand der Technik, entfällt vollkommen.
15

20

25

30

5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Sensorelements, insbesondere zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts in Abgasen von Verbrennungsmaschinen, wobei ein Verbund mit wenigstens einer in Folienform vorliegenden keramischen Paste (Grünfolie) zu dem Sensorelement gesintert wird und scharfkantige Kanten des Sensorelements zur Erhöhung einer Thermoschockfestigkeit des Sensorelements gebrochen werden, **dadurch gekennzeichnet**,
10 daß die Kanten (36) des Sensorelements (10) vor dem Sintern gebrochen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**,
20 daß die Kanten (36) durch Umformen gebrochen werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**,
daß die Kanten (36) durch Prägen gebrochen werden.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
25 daß in eine Prägevorrichtung (45) zum Vorpressen eines Laminatverbundes von ungesinterten Folien des Sensorelements (10) eine Profilierung (46) eingebracht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**,
30 daß die Profilierung (46) durch eine in die Präge-

vorrichtung (45) eingebrachte Profilfolie (48) erzielt wird.

5 6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Profilfolie (48) mit einer Antihaftbeschichtung versehen wird.

10 7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kanten (36) durch eine Laserbehandlung gebrochen werden.

15 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Laserbehandlung ein Eximer-Laser (44) mit vorgebbarer Maskierung verwendet wird.

20 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Laserbehandlung an vereinzelt, im Verbund der Grünfolien vorliegenden Sensorelementen (10) durchgeführt wird.

25 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Laserbehandlung zum Brechen der Kanten (36) vor einem Vereinzeln von im Verbund der Grünfolien vorliegenden Sensorelementen (10) aus einem Wafer erfolgt.

30 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Laserbehandlung gleichzeitig zum Vereinzeln einzelner, im Verbund der Grünfolien vorliegenden Sensorelemente (10) aus einem Wafer und zum Brechen der Kanten (36) eingesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasen (38) der Kanten (36) eine konvexe und/oder konkave und/oder ebene Oberfläche besitzen.

5

10

15

20

25

30

35

5 **Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Sensorelements, insbesondere zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts in Abgasen von Verbrennungsmaschinen, wobei ein Verbund mit wenigstens einer in Folienform vorliegenden keramischen Paste (Grünfolie) zu dem Sensorelement gesintert wird und scharfkantige Kanten des Sensorelements zur Erhöhung einer Thermo-

10 schockfestigkeit des Sensorelements gebrochen werden.

15

Es ist vorgesehen, daß die Kanten (36) des Sensorelements (10) vor dem Sintern gebrochen werden.

(Figur 1)

20

1 / 2

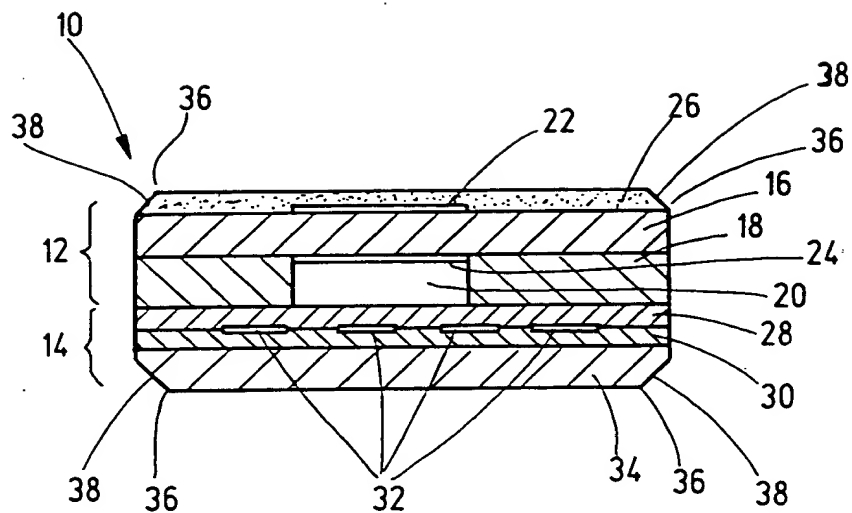


Fig. 1

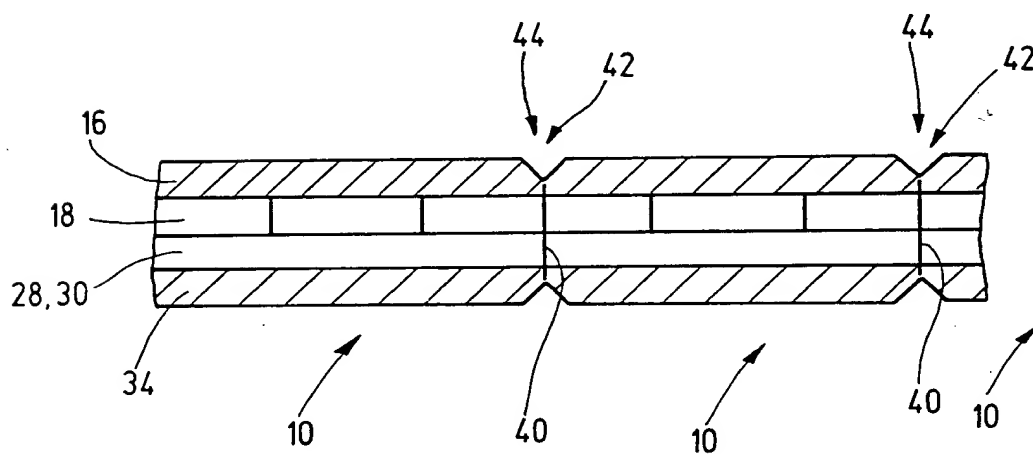


Fig. 2

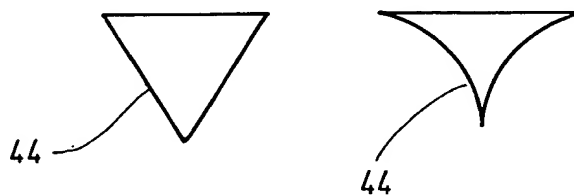


Fig. 3

2 / 2

